

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 41/083

[12] 发明专利说明书

H01L 41/047 H01L 41/187

H01L 41/24



[21] ZL 专利号 00137013.8

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1188916C

[22] 申请日 2000.9.29 [21] 申请号 00137013.8

[30] 优先权

[32] 1999. 9.30 [33] JP [31] 280016/1999

[32] 2000. 6.26 [33] JP [31] 190654/2000

[71] 专利权人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 小岛达也 堀野贤治

审查员 闫立刚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

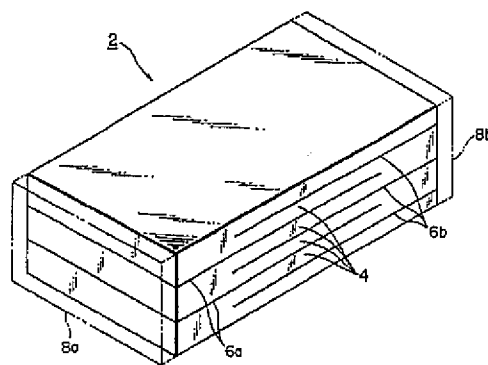
代理人 吴大建 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 1 页

[54] 发明名称 多层压电器件及其制造方法

[57] 摘要

一种由交替叠放的压电层和内电极层组成的多层压电器件, 其中内电极层的厚度为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$, 以内电极层中金属成分的总重量 100% 重量计, 内电极层含有 20 ~ 90% 重量作为基本成分的金, 并含有至少一种选自钨、铂和铈的元素。



ISSN 1008-4274

- 1、 一种含有交替叠放的压电层和内电极层的多层压电器件，所述内电极层含有作为基本成分的金，其中以内电极层中金属成分的总重量作为 100%重量计，内电极层中金的含量为 20~90%重量。
- 2、 如权利要求 1 的多层压电器件，其中以内电极层中金属成分的总重量作为 100%重量计，内电极层中金的含量为 60~90%重量。
- 3、 如权利要求 1 的多层压电器件，其中以内电极层中金属成分的总重量作为 100%重量计，内电极层中金的含量为 60~80%重量。
- 4、 如权利要求 1-3 任一项所述的多层压电器件，其中所述内电极层含有至少一种选自钇、铈和镧的元素。
- 5、 如权利要求 1-3 任一项所述的多层压电器件，其中内电极层含有至少一种选自钇和铈的元素。
- 6、 如权利要求 1-3 任一项所述的多层压电器件，其中内电极层含有钇。
- 7、 如权利要求 3 所述的多层压电器件，其中以内电极层中金属成分的总重量作为 100%重量计，内电极层中钇的含量为 20~40%重量。
- 8、 如权利要求 1-3 任一项所述的多层压电器件，其中内电极层的厚度为 1~3 μm 。
- 9、 如权利要求 1-3 任一项所述的多层压电器件，其中内电极层实际覆盖的压电层的面积，即覆盖率，为 50~99%。
- 10、 如权利要求 1-3 任一项所述的多层压电器件，其中每个压电层都含有铅基压电材料。
- 11、 如权利要求 10 的多层压电器件，其中铅基压电材料含有以下通式所示的成分：

$$\text{Pb}_x[(\beta_1, \beta_2)_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z]_b\text{O}_3$$

其中 β_1 是至少一种选自 Zn、Cd、Mg、Ni、Co、Fe、Sc、Cr、Yb、Lu、In、Mn 和 Sn 的元素， β_2 是至少一种选自 Nb、Ta、W、Te 和 Sb 的元素和

x、y、z、a 和 b 满足以下关系

$$0 < x < 0.5,$$

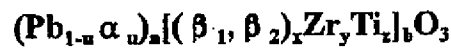
$$0.1 < y < 0.55,$$

$$0.2 < z < 0.60,$$

$$x+y+z=1, \text{和}$$

$$0.97 < a/b < 1.$$

- 5 12、如权利要求 10 的多层压电器件，其中铅基压电材料含有以下通式所示的成分：



其中 α 是至少一种选自 Sr、Ba、Ca 和 La 的元素， β_1 是至少一种选自 Zn、Cd、Mg、Ni、Co、Fe、Sc、Cr、Yb、Lu、In、Mn 和

- 10 Sn 的元素， β_2 是至少一种选自 Nb、Ta、W、Te 和 Sb 的元素和

x 、 y 、 z 、 a 、 b 和 u 满足以下关系

$$0 < x < 0.5,$$

$$0.1 < y < 0.55,$$

$$0.2 < z < 0.60,$$

- 15 $x+y+z=1,$

$$0.97 < a/b < 1, \text{和}$$

$$0 < u < 0.15.$$

- 13、一种制造由交替叠放的压电层和内电极层组成的多层压电器件的方法，包括以下步骤：

- 20 在所述内电极层中加入金作为基本成分，使得以内电极层中金属成分的总重量作为 100% 重量计，内电极层中金的含量为 20~90% 重量；和

在 1020~1220℃ 温度下烧结压电层和内电极层。

- 14、如权利要求 13 的制造多层压电器件的方法，其特征在于，以内电极层中金属成分的总重量作为 100% 重量计，内电极层中金的含量为 60~90% 重量。

- 15、如权利要求 13 的制造多层压电器件的方法，其特征在于，以内电极层中金属成分的总重量作为 100% 重量计，内电极层中金的含量为 60~80% 重量。

- 30 16、如权利要求 13-15 任一项所述的制造多层压电器件的方法，其特征在于，在所述内电极层中含有至少一种选自钽、铂和锆的元素。

-
- 17、如权利要求 15 的制造多层压电器件的方法，其特征在于，以内电极层中金属成分的总重量作为 100%重量计，内电极层中钽的含量为 20~40%重量。

多层压电器件及其制造方法

5 技术领域

本发明涉及多层压电致动器件或其他多层压电器件及其制造方法，更特别地涉及具有优异的耐湿性能的多层压电器件及其制造方法。

背景技术

- 10 近年来，随着机床、工业机械、测量机械和其他精密机械精度的提高，强烈要求发展高精度定位技术，以提获得高可靠性操作，并能高速运转。另外，微型机械的发展导致对发展微型致动器件的强烈需求。

- 15 过去，各种微型致动器件已经公知。然而，因为以下原因，多层压电致动器件被认为与多层压电器件一样有前途。即多层压电致动器件尺寸小、能进行微位移精密控制、响应速度快、出力大，以及能量转换率高。

通常，多层压电致动器件包括许多相间地叠加在一起的压电层和内电极层。

- 20 过去，多层压电致动器件中的内电极层，如日本未审专利申请 (Kokai) No.9-261978 中所示，通常包含并不昂贵的银或银和钯的合金。

- 25 然而，这种传统的多层致动器件在高湿度环境下，压电层的绝缘性能有下降的趋势，从而带来耐久性问题。据信这是因为在高湿度环境下发生了电极上银的迁移（银的离子化和在电极间的运动）。根据多层压电致动器件等的应用，有时内部电极的端部不得不暴露在器件的端面。对于这种器件尤其要求耐湿。

- 30 另外，日本专利 No.2826078 公开了一种具有由铂、钯、铑、银-钯、银-铂和铂-钯组成的内电极层的多层致动器件。然而，正如该专利所示，当用银-钯、银-铂，或主要由银组成的其他金属作为内电极层时，由于上述原因，电极中的银在高湿环境下往往发生不希望

的迁移。另外，如该专利中所示，当单独使用铂、钌或锆，或用它们的合金作为内电极层时，由于器件生产过程中的烧结，使得该电极层与压电层比较，其收缩性很小，从而使压电层和内电极层在烧结过程中剥离开，即产生分层。由于这种分层，器件耐湿的可靠性就被破坏。

5 发明内容

本发明的目的是提供一种多层压电致动器件或其他多层压电器件，这种器件不会损坏压电层绝缘性，耐湿性优异，并具有高可靠性，本发明还提供制造这种器件的方法。

为达到上述目的，本发明的多层压电器件包括交替叠放的压电层
10 和内电极层，内电极层以金作为基本成分。

另外，根据本发明，制造由交替叠放的压电层和内电极层组成的多层压电器件的方法包括以下步骤，即在内电极层中用金作为基本成分，在 1020~1220℃ 温度，更优选在 1060~1200℃ 温度下烧结压电层和内电极层。

15 优选的，相对内电极层中金属成分的总量 100%（重量）而言，内电极层中金的含量为 20~90%（重量），更优选 60~90%（重量），尤其优选 60~80%（重量）。

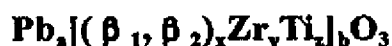
优选的内金属层含有金作为基本成分，并优选地含有至少一种选自钌、铂和锆的元素，更优选的至少一种选自钌和铂的元素，尤其优
20 选的是钌。相对内电极层中金属成分的总量 100%（重量）而言，内电极层中钌、铂和锆的总含量尤其优选为 10~80%（重量），更优选 10~40%（重量），优选 20~40%（重量）。特别地，钌的含量优选为 20~40%（重量），更优选 25~35%（重量）。

优选的，内电极层的厚度为 1~3 μm。

25 优选的，内电极层实际覆盖的压电层的面积，即覆盖率为 50~99%，更优选 70~90%。注意“覆盖率”表示比率，该比率通过假定在内电极层上的一个实际预定的面积，定义该预定面积为 100%，并将内电极层实际覆盖的压电层的面积，即覆盖率表述为百分数得到。如果在内电极层中没有形成孔等，覆盖率为 100%。

30 优选的，每个压电层都含有铅基压电材料。

优选的，铅基压电材料含有以下通式所示的成分：



其中 β_1 是至少一种选自 Zn、Cd、Mg、Ni、Co、Fe、Sc、Cr、Yb、Lu、In、Mn 和 Sn 的元素， β_2 是至少一种选自 Nb、Ta、W、Te 和 Sb 的元素和

5 x、y、z、a 和 b 满足以下关系

$$0 < x < 0.5,$$

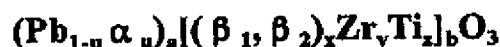
$$0.1 < y < 0.55,$$

$$0.2 < z < 0.60,$$

$$x+y+z=1, \text{和}$$

10 $0.97 < a/b < 1.$

另一种方案，铅基压电材料含有以下通式所示的成分：



其中 α 是至少一种选自 Sr、Ba、Ca 和 La 的元素， β_1 是至少一种选自 Zn、Cd、Mg、Ni、Co、Fe、Sc、Cr、Yb、Lu、In、Mn 和

15 Sn 的元素， β_2 是至少一种选自 Nb、Ta、W、Te 和 Sb 的元素和

x、y、z、a、b 和 u 满足以下关系

$$0 < x < 0.5,$$

$$0.1 < y < 0.55,$$

$$0.2 < z < 0.60,$$

20 $x+y+z=1,$

$$0.97 < a/b < 1, \text{和}$$

$$0 < u < 0.15.$$

当单独使用钽、钡或锆，或用它们的合金作为内电极层时，由于器件生产过程中的烧结，使得该电极层与压电层比较，其收缩性很小，

25 从而使压电层和内电极层在烧结过程中剥离开，即产生分层。由于这种分层，器件耐湿的可靠性就变差。已经考虑将低熔点金属和高熔点金属混合在一起，使得其收缩特性与压电层相似，从而不容易分层。作为低熔点金属，可以考虑银或铜。然而，在含有这些金属的内电极层中，在高湿度环境下迁移很容易发生。

30 在本发明的多层压电器件及其制造方法中，通过指定金作为基本成分，且在内电极层中包含钽、钽和/或锆，可保持其与压电层间的粘

性很好，并提高耐湿性能。

在本发明中，如果内电极层的厚度太薄，内电极层往往容易变得不连续，而如果厚度太厚，由于在烧结时压电层和内电极层之间的收缩不同，往往容易发生分层。另外，如果内电极层的厚度太厚，在致动器件情况下，压电层的位移往往被阻碍，使得材料被浪费。这样就导致制造成本增加。

烧结后，内电极层有时形成微孔，从中形成内电极层的金属浆料中的溶剂发生逃逸。由于这些微孔等的存在，内电极层实际覆盖的压电层面积，即覆盖率，有时就比设计覆盖的总面积小。当内电极层烧结时，微孔结合在一起形成大孔，使覆盖率降低。另外，内电极层也由于暴露在高温下而收缩。这样就使孔变得更大。

在本发明中，通过将内电极层实际覆盖的压电层的面积，即覆盖率（覆盖率）控制在 50-99%，优选 70-90%，可以获得致动器件的充分位移，抑制分层。如果覆盖率太小，往往使致动器件得不到充分位移，而如果覆盖率太大，往往容易发生分层。

在本发明中，压电层的材料不特别限制，但优选由具有 1000~1250℃的相对低的烧结温度的铅基压电材料组成。通过以这种方式使本发明成型，压电层在烧结时的特性就与含有金作为基本成分的内电极层在烧结时的特性相似，就会抑制分层等的发生。

在本发明中，烧结温度优选为 1020~1220℃，更优选 1060~1200℃。如果烧结温度太低，烧结往往就不充分，而如果太高，往往容易发生电极不连续，容易使耐湿性降低。

本发明可用于所有由压电层和内电极层交替叠放组成的多层压电器件，但当用于多层压电致动器件时作用更大。另外，当本发明用于其中部分内电极层暴露在器件表面的多层压电致动器件时，效果尤其大。在这些情况下，耐湿性必须特别优异。

附图说明

图 1 是根据本发明一个实施方案的多层压电致动器件的透视图。

具体实施方案

下面，本发明将基于图中的实施方案进行解释。

图 1 是根据本发明一个实施方案的多层压电致动器件的透视图。

如图 1 所示, 根据本发明实施方案的多层压电致动器件 2 是用作定位例如喷墨打印机头或硬盘驱动器头的致动器件。致动器件 2 由交替叠放的压电层 4 和内电极层 6a、6b 组成。

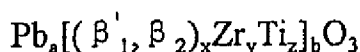
内电极层 6a 与在器件 2 一端提供的外电极 8a 连接。其他内电极层 6b 与在器件 2 另一端提供的外电极 8b 连接。内电极层 6a 和 6b 的侧边暴露在器件 2 侧面。

通过向外电极 8a 和 8b 施加直流电压或交流电压, 电压就施加到固定在内电极层 6a 和 6b 之间的压电层 4 上, 电能就转换为机械能, 器件 2 就在相对于电极形成面的水平或垂直方向上移动或振动。

10 在本发明的实施方案中, 内电极层 6a 和 6b 含有金作为基本成分, 并含有至少一种选自钯、铂和铑的元素, 优选至少一种选自钯和铂的元素, 尤其优选钯。优选的, 相对内电极层 6a 和 6b 中金属成分的总量 100% (重量) 而言, 内电极层 6a 和 6b 中金的含量为 20~90% (重量), 更优选 60~90% (重量), 尤其优选 60~80% (重量)。

15 压电层 4 不特别限制, 但在本发明的实施方案中, 优选由与含有金的内电极层 6a 和 6b 的收缩特性相似的铅基压电材料组成。

优选的, 铅基压电材料含有以下通式所示的成分:



其中 β_1 是至少一种选自 Zn、Cd、Mg、Ni、Co、Fe、Sc、Cr、Yb、Lu、In、Mn 和 Sn 的元素, β_2 是至少一种选自 Nb、Ta、W、Te 和 Sb 的元素和

x、y、z、a 和 b 满足以下关系

$$0 < x < 0.5,$$

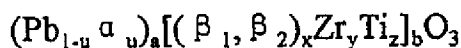
$$0.1 \leq y \leq 0.55,$$

25 $0.2 \leq z \leq 0.60,$

$$x+y+z=1, \text{ 和}$$

$$0.97 \leq a/b \leq 1.$$

另一方案, 铅基压电材料含有以下通式所示的成分:



30 其中 α 是至少一种选自 Sr、Ba、Ca 和 La 的元素, β_1 是至少一

种选自 Zn、Cd、Mg、Ni、Co、Fe、Sc、Cr、Yb、Lu、In、Mn 和 Sn 的元素， β_2 是至少一种选自 Nb、Ta、W、Te 和 Sb 的元素和

x、y、z、a、b 和 u 满足以下关系

$$0 < x < 0.5,$$

5 $0.1 \leq y \leq 0.55,$

$$0.2 \leq z \leq 0.60,$$

$$x+y+z=1,$$

$$0.97 \leq a/b \leq 1, \text{ 和}$$

$$0 < u \leq 0.15.$$

10 当上述通式中“x”为 0 时，压电性能低，强度也往往变小，因此这不是优选的。如果“x”为 0.5 或更大，会观察到 perovskite 相以及烧绿石相，压电特性往往降低，因此这也不是优选的。另外，如果“y”小于 0.1，压电特性往往降低，因此这不是优选的。如果“y”超过 0.55，压电特性同样发生降低，因此这同样也不是优选的。另外，
15 如果 z 小于 0.2 或大于 0.6，压电特性发生降低，因此这些不是优选的。

另外，如果以上通式中“a”和“b”的比值(a/b)小于 0.97，压电性能往往降低，因此这不是优选的，而如果 a/b 大于 1，压电特性往往降低，且强度降低。另外，当“u”为 0 时，压电特性往往降低，
20 因此这不是优选的，而如果“u”大于 0.5，压电特性就往往降低且强度降低，因此这些更不是优选的。

在本发明实施方案中，尽管内电极层 6a 和 6b 的厚度以及压电层 4 的厚度不特别限制，但内电极层 6a 和 6b 的厚度优选为 1~3 μm ，压电层 4 的厚度优选为 5~50 μm 。

25 下面将对图 1 中所示多层压电致动器件 2 的制造方法进行解释。

首先，制备压电层浆料和内电极层浆料。压电层浆料可以是由压电材料和有机赋形剂的混合物组成的有机基涂料，或水基涂料。

作为压电材料的原料，可以使用形成上述成分的压电材料的氧化物或它们的混合物或化合物的氧化物，但也能适当选择并混合各种氧化物使之烧结后转化为上述成分的压电材料，如碳酸盐、草酸盐、硝
30

酸盐、氢氧化物、有机金属化合物等。原料中化合物的含量可适当确定，以便在烧结后得到上述压电成分的组成。

- 5 原材料通常以平均粒径约 $1.0\sim 5.0\mu\text{m}$ 的粉末形式使用。原材料通过球磨机等进行湿式混合，然后煅烧。煅烧优选在 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ 温度下进行约 1 到 3 小时。该煅烧可以在大气环境下进行，或在比大气环境有更高的氧分压的环境下进行，或在纯氧气环境下进行。

然后将这样得到的煅烧材料用球磨机等进行湿式粉碎。此时，作为浆状溶剂，优选使用乙醇或其他醇，或水和乙醇的混合溶剂。湿式粉碎优选得到平均粒径为 $0.5\sim 2.0\mu\text{m}$ 的煅烧材料。

- 10 通过煅烧然后湿式粉碎得到的粉末用作压电材料，将该压电材料分散在有机赋形剂中。“有机赋形剂”由溶解在有机溶剂中的粘合剂组成。用作有机赋形剂的粘合剂不特别限制，可适当选自各种类型的普通粘合剂，如乙基纤维素和聚乙烯醇缩丁醛。另外，使用的有机溶剂不特别限制，可根据印刷方法、压片方法或其他使用方法，从各种
15 类型的有机溶剂，如萘品醇、丁基卡必醇、丙酮和甲苯中适当选择。

另外，当制备压电层浆料时，可将水基涂料、由溶解在水中的水溶性粘合剂或分散剂等组成的水基赋形剂和压电材料混合。用于水基赋形剂的水溶性粘合剂不特别限制，但可使用例如聚乙烯醇、纤维素、水溶性丙烯酸酯树脂等。

- 20 内电极层浆料通过混合导电材料制得，所述导电材料包括各种金属或合金或各种类型的氧化物、有机金属化合物、树脂酸盐等与上述有机赋形剂经烧结后转化为上述导电材料。

- 浆料中有机赋形剂的含量不特别限制，但通常的含量是例如粘合剂为 $1\sim 5\%$ （重量）和溶剂为 $10\sim 50\%$ （重量）。另外，浆料可根据
25 需要含有所需要的添加剂，添加剂选自各种类型的分散剂、增塑剂、压电材料、绝缘材料等。这些添加剂的总含量优选不超过 10% （重量）。

当使用印刷法时，压电层浆料和内电极层浆料以层状印刷在 PET 或其他基材上。基材剪切成预定形状，然后从基材上将浆料层剥离，得到生料芯片。

- 30 另外，当使用压片法时，压电层浆料用于形成生料薄片，内电极

层浆料被印刷在上面，然后将这些薄片重叠形成生料芯片。

烧结前，对生料芯片进行处理以除去粘合剂。除去粘合剂的处理可在常规条件下进行，但优选在氧气分压高于大气中氧气分压的气氛下，或在纯氧气气氛下，于 300~700℃温度下进行。

- 5 经过处理除去粘合剂后，将该芯片在 1000~1250℃，优选的 1020~1220℃温度下烧结 0.5~5 小时。芯片可以在大气下烧结，或在氧气分压高于大气中氧气分压的气氛下，或在纯氧气气氛下烧结。

10 烧结的内电极层 6a 和 6b 有时形成微孔，如由于形成内电极层 6a 和 6b 的金属浆料中溶剂的逃逸形成的孔。由于这些微孔等，内电极层 6a 和 6b 实际覆盖的压电层 4 的面积，即覆盖，有时比设计覆盖的总面积小。在本发明实施方案中，内电极层 6a 和 6b 实际覆盖的压电层 4 的面积，即覆盖（覆盖率），控制在约 50~99%。具体地，覆盖率通过烧结温度和浆料中金属成分的类型和添加量、各种类型的氧化物（包括配料）、有机金属化合物和树脂酸盐等进行控制。

- 15 通过将覆盖率控制在该范围内，可以得到作为致动器件的充分位移，且可以抑制分层。如果覆盖率太小，就不能得到作为致动器件 2 的充分位移，而如果覆盖率太大，就容易发生分层。

可以提请注意的是本发明并不限于上述实施方案，可在本发明范围内用各种方式修正。

- 20 下面，本发明将基于详细的实施例进行解释，但本发明不限于这些实施例。

实施例 1

- 作为压电层的最终成分，称出预定重量的 PbO、TiO₂、ZrO₂、CoO、Nb₂O₅、SrCO₃ 和 WO₃ 作为原材料，以得到由 99.4%（重量）的
25 (Pb_{0.957}Sr_{0.04})(Co_{1/3}Nb_{2/3})_{0.01}Ti_{0.458}Zr_{0.532})O₃ 和 0.6%（重量）的 WO₃ 组成的铅基压电材料。接着，用球磨机对这些原材料湿法混合 5 小时，然后在 900℃下煅烧 2 小时。接着，将所得产物用球磨机研磨 15 小时，得到压电材料。将压电材料分散在有机赋形剂中，得到压电层浆料，将所得产物通过刮刀方法形成薄片，从而得到压电生料薄片。作为有
30 机赋形剂中的粘合剂，以 100%（重量）压电组合物计，使用 48%（重

量)的丙烯酸树脂。另外,作为有机赋形剂中的有机溶剂,以100% (重量)压电组合物计,可以使用40%(重量)的二氯甲烷、20%(重量)乙酸乙酯和4%(重量)丙酮。另外,薄片的厚度为 $20\mu\text{m}$ 。

内电极层浆料通过将下表1中所示的金属物质单独或它们的合金
5 或有机金属化合物或树脂酸盐等分散在有机赋形剂中,并用三辊磨捏合来制备。使用乙基纤维素作为有机赋形剂中的粘合剂。另外,使用萜品醇作为有机赋形剂中的有机溶剂。

通过丝网印刷法将内电极层浆料涂覆在压电生料片上。将这些生料片重叠,然后压紧,切成预定的尺寸,得到生料芯片。内电极层浆料
10 料的涂层厚度为 $4.2\mu\text{m}$ 。用内电极层浆料涂覆的重叠的压电生料片的数量为9。

然后,将生料芯片在 350°C 下处理3小时,以除去粘合剂,然后在 1060°C 下烧结2小时,得到多层压电致动器件主体。然后,通过喷砂对该器件端面进行抛光,以暴露内电极侧面的端部,然后将金属
15 浆料印刷在断面上,作为外电极浆料。所得产物在 700°C 下烘烤,得到用于耐湿性试验的试样。根据本实施例1的试样的尺寸为 $3.2\times 1.6\times 0.6\text{mm}$,内电极层厚度为 $1.8\mu\text{m}$,压电层厚度为 $15\mu\text{m}$ 。另外,内电极中所含金属的重量比为 $\text{Au}:\text{Pt}:\text{Pd}=7:3:0$ 。另外,测量内电极层的覆盖率,发现其等于70%。通过 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 范围的电极部分的SEM
20 照片,处理该图象得到电极实际覆盖的面积,与总面积比较得到覆盖率,并用百分比表示。

通过将实施例1的试样置于 85°C 和85%RH的高温、高湿环境下,施加2KV/mm的直流电压,测试试样的绝缘电阻(IR)可靠性。IR降到比初始值低两位数所需的时间作为试样的寿命。测量达150小时的IR。将150小时后IR值都不降低两位数的试样判断为良好试样。
25 测试20个试样。良好试样的比例用百分比表示。该比例作为耐湿性试验存活率。该结果示于表1中。如表1所示,在实施例1中,耐湿性试验存活率为70%。由于存活率大于60%,总体评价为“良好”。注意在总体评价中,存活率为90%或更高判断为“很好”,60%或更
30 高的存活率判断为“良好”,其它为“差”。

表 1

实施例	金属种类	比值(重量%)	电极层厚度(μm)	覆盖率(%)	材料成分	烧结温度($^{\circ}\text{C}$)	耐湿性试验存活率	判断	附注
实施例 1	Au:Pt:Pd	7:3:0	1.8	70	A	1060	70	好	分层
实施例 2	Au:Pt:Pd	3:7:0	1.8	75	A	1100	60	好	
实施例 3	Au:Pt:Pd	2:8:0	1.8	85	A	1100	60	好	
比较例 1	Au:Pt:Pd	0:10:0	1.8	100	A	1140	10	差	
比较例 2	Ag: Pd	7:3	2	70	A	1060	0	差	分层
实施例 4	Au:Pt:Pd	7:3:0	1.8	70	B	1060	100	很好	
实施例 5	Au:Pt:Pd	7:1.5:1.5	1.8	85	B	1100	100	很好	
实施例 6	Au:Pt:Pd	7:0:3	1.9	90	B	1100	100	很好	
实施例 7	Au:Pt:Pd	3:7:0	1.9	80	B	1100	80	好	
实施例 8	Au:Pt:Pd	3:5:2	2.0	90	B	1100	80	好	
实施例 9	Au:Pt:Pd	3:4:3	2.0	90	B	1100	80	好	
实施例 10	Au:Pt:Pd	2:8:0	1.8	85	B	1100	80	好	
实施例 11	Au:Pt:Pd	2:7:1	1.9	85	B	1100	80	好	
实施例 12	Au:Pt:Pd	2:6:2	1.8	90	B	1100	80	好	
比较例 3	Au:Pt:Pd	0:10:0	2.0	100	B	1140	20	差	
比较例 4	Ag: Pd	7:3	2.0	70	B	1060	10	差	不连续, 1
比较例 5	Ag: Pd	3:7	2.1	80	B	1100	10	差	
参照实施例 1	Au:Pt:Pd	7:3:0	0.8	30	B	1060	30	差	
实施例 13	Au:Pt:Pd	7:3:0	1.3	60	B	1060	80	好	
实施例 14	Au:Pt:Pd	7:3:0	2.8	65	B	1060	70	好	分层
参照实施例 2	Au:Pt:Pd	7:3:0	3.5	60	B	1060	20	差	
参照实施例 3	Au:Pt:Pd	7:3:0	1.8	40	B	1180	30	差	
实施例 15	Au:Pt:Pd	3:7:0	1.9	80	C	1180	70	好	
实施例 16	Au:Pt:Pd	2:8:0	1.8	85	C	1180	70	好	.
实施例 17	Au:Pt:Pd	8:2:0	1.9	60	B	1020	80	好	
实施例 18	Au:Rh	7:3	2.0	80	B	1100	80	好	

材料成分

A: $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.04})(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.01}\text{Ti}_{0.458}\text{Zr}_{0.532}\text{O}_3$, $\text{WO}_3=0.6\%$ (重量)B: $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.04})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.01}\text{Ti}_{0.42}\text{Zr}_{0.58}\text{O}_3$, $\text{Ta}_2\text{O}_5=0.4\%$ (重量)C: $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.04})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.005}\text{Ti}_{0.395}\text{Zr}_{0.605}\text{O}_3$ *: 表示由于存在大量的电极不连续, 甚至基本的功能也不能得到的状态, 且电极不接触。
.: 显示超出本发明优选范围的值。

实施例 2

用与实施例 1 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 $\text{Au:Pt:Pd}=3:7:0$, 烧结温度为 1100°C 。结果示于表 1 中。如表 1 中所示, 覆盖率为 75%, 存活率为 60%。由于存活率至少为 60%, 总体评价为“好”。

实施例 3

用与实施例 1 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 $\text{Au:Pt:Pd}=2:8:0$, 烧结温度为 1100°C 。结果示于表 1 中。如表 1 中所示, 覆盖率为 85%, 存活率为 60%。由于存活率至少为 60%, 总体评价为“好”。

比较例 1

用与实施例 1 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 $\text{Au:Pt:Pd}=0:10:0$, 烧结温度为 1140°C 。结果示于表 1 中。如表 1 中所示, 覆盖率为 100%, 存活率为 10%。由于存活率小于 50%, 总体评价为“差”。另外, 观察所得试样的截面, 观察到上面有内电极层和压电层的分层。

另外, 对于 $\text{Au:Pt:Pd}=0:10:0$ 的电极, 需要优化电极中的添加剂或烧结程序等, 因此制造困难。可再现性差, 因此不适于大规模生产。另外, 由于使用铂, 存在制造成本增加和烧结温度也必须升高的缺点。

比较例 2

用与实施例 1 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 $\text{Ag:Pd}=7:3$, 内电极层厚度为 $2\mu\text{m}$, 烧结温度为 1060°C 。结果示于表 1 中。如表 1 中所示, 覆盖率为 70%, 存活率为 0%。由于存活率小于 50%, 总体评价为“差”。

实施例 4

用与实施例 1 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 $\text{Au:Pt:Pd}=7:3:0$, 并使最终获得的压电层组合物为铅基压电材料, 该材料由 99.6% (重量) 的 $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.04})((\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}\text{Ti}_{0.42}\text{Zr}_{0.48})\text{O}_3$ 和 0.4% (重量) 的 Ta_2O_5 组

成。结果示于表 1 中。如表 1 中所示,覆盖率为 70%,存活率为 100%。由于存活率至少为 90%,总体评价为“很好”。

实施例 5

用与实施例 4 相同的方法,得到覆盖率和耐湿性试验存活率,
5 不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Au:Pt:Pd=7:1.5:1.5,并使烧结温度为 1100℃。结果示于表 1 中。如表 1 中所示,覆盖率为 85%,存活率为 100%。由于存活率至少为 90%,总体评价为“很好”。

实施例 6

10 用与实施例 4 相同的方法,得到覆盖率和耐湿性试验存活率,不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Au:Pt:Pd=7:0:3,内电极层厚度为 1.9 μm,且烧结温度为 1100℃。结果示于表 1 中。如表 1 中所示,覆盖率为 90%,存活率为 100%。由于存活率至少为 90%,总体评价为“很好”。

实施例 7

15 用与实施例 4 相同的方法,得到覆盖率和耐湿性试验存活率,不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Au:Pt:Pd=3:7:0,内电极层厚度为 1.9 μm,并使烧结温度为 1100℃。结果示于表 1 中。如表 1 中所示,覆盖率为 80%,存活率为 80%。由于存活率至少为 60%,
20 总体评价为“好”。

实施例 8

用与实施例 4 相同的方法,得到覆盖率和耐湿性试验存活率,不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Au:Pt:Pd=3:5:2,使
内电极层厚度为 2.0 μm,并使烧结温度为 1100℃。结果示于表 1 中。
25 如表 1 中所示,覆盖率为 90%,存活率为 80%。由于存活率至少为 60%,总体评价为“好”。

实施例 9

用与实施例 4 相同的方法,得到覆盖率和耐湿性试验存活率,不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Au:Pt:Pd=3:4:3,使
30 内电极层厚度为 2.0 μm,并使烧结温度为 1100℃。结果示于表 1 中。

如表 1 中所示,覆盖率为 90%,存活率为 80%。由于存活率至少为 60%,总体评价为“好”。

实施例 10

- 用与实施例 4 相同的方法,得到覆盖率和耐湿性试验存活率,
5 不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Au:Pt:Pd=2:8:0,并使烧结温度为 1100℃。结果示于表 1 中。如表 1 中所示,覆盖率为 85%,存活率为 80%。由于存活率至少为 60%,总体评价为“好”。

实施例 11

- 用与实施例 4 相同的方法,得到覆盖率和耐湿性试验存活率,
10 不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Au:Pt:Pd=2:7:1,使内电极层厚度为 1.9 μm,并使烧结温度为 1100℃。结果示于表 1 中。如表 1 中所示,覆盖率为 85%,存活率为 80%。由于存活率至少为 60%,总体评价为“好”。

实施例 12

- 15 用与实施例 4 相同的方法,得到覆盖率和耐湿性试验存活率,不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Au:Pt:Pd=2:6:2,使烧结温度为 1100℃。结果示于表 1 中。如表 1 中所示,覆盖率为 90%,存活率为 80%。由于存活率至少为 60%,总体评价为“好”。

比较例 3

- 20 用与实施例 4 相同的方法,得到覆盖率和耐湿性试验存活率,不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Au:Pt:Pd=0:10:0,使内电极层厚度为 2.0 μm,并使烧结温度为 1100℃。结果示于表 1 中。如表 1 中所示,覆盖率为 100%,存活率为 20%。由于存活率小于 50%,总体评价为“差”。另外,观察所得试样的截面,观察到上面有内电
25 极层和压电层的分层。

比较例 4

- 用与实施例 4 相同的方法,得到覆盖率和耐湿性试验存活率,
不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Ag:Pd=7:3,使内电极层厚度为 2.0 μm。结果示于表 1 中。如表 1 中所示,覆盖率为 70%,
30 存活率为 10%。由于存活率小于 50%,总体评价为“差”。

比较例 5

用与实施例 4 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Ag: Pd=3: 7, 使内电极层厚度为 $2.1\ \mu\text{m}$ 。结果示于表 1 中。如表 1 中所示, 覆盖率为 80%, 5 存活率为 10%。由于存活率小于 50%, 总体评价为“差”。

参照实施例 1

用与实施例 4 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 不同的是使内电极层厚度为 $0.8\ \mu\text{m}$ 。结果示于表 1 中。如表 1 中所示, 覆盖率为 30%。观察到内电极层断开, 耐湿性试验就不可能进行。10 因而总体评价为“差”。内电极层断开相信是由于内电极层厚度小于 $1\ \mu\text{m}$ 所致。

实施例 13

用与实施例 4 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 不同的是使内电极层厚度为 $1.3\ \mu\text{m}$ 。结果示于表 1 中。如表 1 中所示, 覆盖率为 60%, 存活率为 80%。由于存活率至少为 60%, 总体15 评价为“好”。

实施例 14

用与实施例 4 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 不同的是使内电极层厚度为 $2.8\ \mu\text{m}$ 。结果示于表 1 中。如表 1 中所示, 覆盖率为 65%, 存活率为 70%。由于存活率至少为 60%, 总体20 评价为“好”。

参照实施例 2

用与实施例 4 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 不同的是使内电极层厚度为 $3.5\ \mu\text{m}$ 。结果示于表 1 中。如表 1 中所示, 覆盖率为 60%, 存活率为 20%。由于存活率小于 50%, 总体评25 价为“差”。另外, 观察所得试样的截面, 观察到上面有内电极层和压电层的分层。相信这是由于内电极层厚度大于 $3\ \mu\text{m}$ 所致。

参照实施例 3

用与实施例 4 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 30 不同的是使烧结温度为 1180°C 。结果示于表 1 中。如表 1 中所示,

覆盖率为 40%，存活率为 30%。由于存活率小于 50%，总体评价为“差”。相信覆盖率降到小于 50%是由于烧结温度太高。

实施例 15

用与实施例 1 相同的方法，得到覆盖率和耐湿性试验存活率，
5 不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Au:Pt:Pd=3:7:0，并使最终获得的压电层组合物为由 $(\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.04})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.265}\text{Ti}_{0.395}\text{Zr}_{0.335}\text{O}_3$ 组成的铅基压电材料，使内电极层厚度为 $1.9\mu\text{m}$ ，并使烧结温度为 1180°C 。结果示于表 1 中。如表 1 中所示，覆盖率为 80%，存活率为 70%。由于存活率大于 60%，
10 总体评价为“好”。

实施例 16

用与实施例 15 相同的方法，得到覆盖率和耐湿性试验存活率，
不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Au:Pt:Pd=2:8:0，使内电极层厚度为 $1.8\mu\text{m}$ 。结果示于表 1 中。如表 1 中所示，覆盖率
15 为 85%，存活率为 70%。由于存活率大于 60%，总体评价为“好”。

实施例 17

用与实施例 4 相同的方法，得到覆盖率和耐湿性试验存活率，
不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Au:Pt:Pd=8:2:0，使内电极层厚度为 $1.9\mu\text{m}$ ，并使烧结温度为 1020°C 。结果示于表 1 中。
20 如表 1 中所示，覆盖率为 60%，存活率为 80%。由于存活率大于 60%，总体评价为“好”。

实施例 18

用与实施例 4 相同的方法，得到覆盖率和耐湿性试验存活率，
不同的是最终得到的内电极层中金属的重量比为 Au:Rh=7:3，使内电极层厚度为 $2.0\mu\text{m}$ ，并使烧结温度为 1100°C 。结果示于表 1 中。如表 1 中所示，覆盖率为 80%，存活率为 80%。由于存活率大于 60%，
25 总体评价为“好”。

实施例 19 到 23 和参照实施例 4 到 5

如表 2 所示，用与实施例 6 相同的方法，得到覆盖率和耐湿性
30 试验存活率，不同的是使内电极层厚度为 $2.0\mu\text{m}$ 或 $1.9\mu\text{m}$ ，并在

1000~1240℃间改变烧结温度。结果示于表 2 中。

如表 2 中所示, 当 Au:Pt:Pd=7:0:3 时, 可知当烧结温度为 1060~1220℃, 优选 1060~1200℃时, 耐湿性提高。

表 2

实施例	金属种类	比值(重量%)	电极层厚度(μm)	覆盖率 (%)	材料成分	烧结温度 (°C)	耐湿性试验 存活率	判断	附注
参照实施例 4	Au:Pt:Pd	7:0:3	2.0	95	B	1000	0	差	不充分烧结
实施例 19	Au:Pt:Pd	7:0:3	2.0	95	B	1060	100	很好	
实施例 6	Au:Pt:Pd	7:0:3	1.9	90	B	1100	100	很好	
比较例 20	Au:Pt:Pd	7:0:3	1.9	85	B	1140	100	很好	
比较例 21	Au:Pt:Pd	7:0:3	1.9	75	B	1180	100	很好	
实施例 22	Au:Pt:Pd	7:0:3	1.9	70	B	1200	90	很好	
实施例 23	Au:Pt:Pd	7:0:3	1.9	60	B	1220	70	好	
参照实施例 5	Au:Pt:Pd	7:0:3	1.9	40	B	1240	0	差	不连续, *1
参照实施例 6	Au:Pt:Pd	10:0:0*	2.2	60	B	1000	0	差	不充分烧结
参照实施例 7	Au:Pt:Pd	10:0:0*	2.1	40	B	1060	0	差	不连续, *1
参照实施例 8	Au:Pt:Pd	9:0:1	2.3	95	B	1000	0	差	不充分烧结
实施例 24	Au:Pt:Pd	9:0:1	2.1	90	B	1020	90	很好	
实施例 25	Au:Pt:Pd	9:0:1	2.0	80	B	1060	100	很好	
实施例 26	Au:Pt:Pd	9:0:1	2.0	70	B	1100	70	好	
参照实施例 9	Au:Pt:Pd	9:0:1	2.3	40	B	1140	30	差	不连续, *1
实施例 27	Au:Pt:Pd	8:0:2	2.0	80	B	1100	100	很好	
实施例 28	Au:Pt:Pd	6:0:4	1.9	85	B	1100	90	很好	
实施例 29	Au:Pt:Pd	5:0:5	1.9	90	B	1100	70	好	
实施例 30	Au:Pt:Pd	2:0:8	1.9	95	B	1140	60	好	
比较例 6	Au:Pt:Pd	0:10:0*	1.8	100	B	1180	0	差	分层

材料组合物

A: $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.04})((\text{Co}_{1.0}\text{Nb}_{2.0})_{0.01}\text{Ti}_{0.458}\text{Zr}_{0.532})\text{O}_3$, $\text{WO}_3=0.6\%$ (重量)B: $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.04})((\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{2.0})_{0.1}\text{Ti}_{0.42}\text{Zr}_{0.48})\text{O}_3$, $\text{Ta}_2\text{O}_5=0.4\%$ (重量)C: $(\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.04})((\text{Mg}_{1.0}\text{Nb}_{2.0})_{0.265}\text{Ti}_{0.395}\text{Zr}_{0.335})\text{O}_3$ *1: 表示由于存在严重的电极不连续, 甚至基本的功能也不能得到的状态, 且电极不接触。
*: 显示超出本发明优选范围的值。

参照实施例 6 和 7

用与实施例 6 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 不同的是 Au:Pt:Pd=10:0:0, 内电极层厚度为 $2.2\mu\text{m}$ 或 $2.1\mu\text{m}$, 使烧结温度如表 2 中所示为 1000°C 或 1060°C 。结果示于表 2 中。

- 5 如表 2 所示, 可知当内电极层中的金属成分为 100%的金时, 烧结温度不得不降低, 但电极会发生不充分烧结或不连续, 因而耐湿性降低。

实施例 24 到 26 和参照实施例 8 和 9

- 10 用与实施例 6 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 不同的是 Au:Pt:Pd=9:0:1, 内电极层厚度为 $2.0\mu\text{m}$ 、 $2.1\mu\text{m}$ 和 $2.3\mu\text{m}$, 使烧结温度如表 2 中所示为 1000°C 到 1140°C 。结果示于表 2 中。

如表 2 中所示, 可知当 Au:Pt:Pd=9:0:1 时, 当烧结温度为 1020°C 到 1100°C , 优选 1020°C 到 1060°C 时, 耐湿性提高。

- 15 实施例 27 到 30 和比较例 6

用与实施例 6 相同的方法, 得到覆盖率和耐湿性试验存活率, 不同的是如表 2 中所示改变 Au:Pt:Pd 之比, 内电极层厚度为 $1.8\mu\text{m}$ 、 $1.9\mu\text{m}$ 或 $2.0\mu\text{m}$, 烧结温度为 1100°C 、 1140°C 、 1180°C 。结果示于表 2 中。

- 20 注意

与比较例 1 到 6 对比, 根据实施例 1 到 30, 可以确定能得到这样的多层压电致动器件, 该器件具有提高的耐湿性试验存活率、即使在高湿环境下压电层的绝缘电阻也不会破坏、优异的耐湿性和高可靠性。

- 25 另外, 通过比较参照实施例 1 和 2 和实施例 13 和 14, 可以确定当内电极层厚度为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 时, 本发明的效果得到提高。

另外, 通过将比较例 3 和参照实施例 3 与实施例 4 到 14 比较, 可以确定当覆盖率为 $50\sim 99\%$ 时, 本发明的效果得到提高。

- 30 另外, 通过将参照实施例 7 和比较例 6 与实施例 26 到 30 比较, 可以确定内电极层中金的含量优选为 $20\sim 90\%$ (重量), 更优选为 $60\sim$

90% (重量), 尤其优选为 60~80% (重量), 此时耐湿性尤其得到提高。

另外, 通过参照实施例 19 到 26, 可以确定烧结温度为 1020~1220℃, 更优选 1060~1200℃。

- 5 如上面所解释的, 根据本发明, 能够提供这样的多层压电器件, 如多层压电致动器件, 该器件即使在高湿环境下也不会破坏压电层的绝缘电阻, 具有优异的耐湿性和高可靠性。

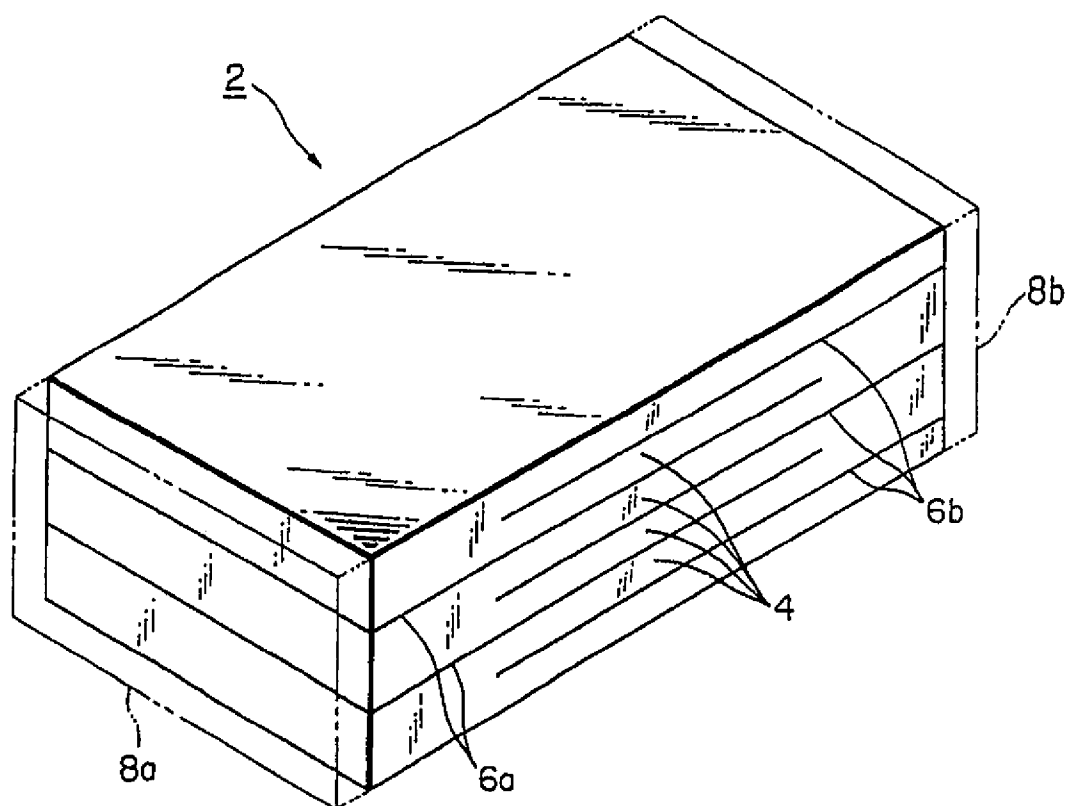


图 1